

文章编号: 0253-2239(2009)04-0986-05

# 碘稳频中红外差频激光光谱技术

邓文平 高波 成国胜 胡水明

(合肥微尺度物质科学国家实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 安徽 合肥 230026)

**摘要** 为实现中红外波段的高精度线型研究, 建立了一套在2.5~5 μm波段连续可调谐的中红外差频激光光谱测量系统。基于宽带连续可调谐钛宝石激光器(700~900 nm)和单频连续 Nd:YAG 激光器(1064 nm), 利用碘多普勒展宽吸收和频率调制技术, 对 Nd:YAG 激光的频率进行反馈控制, 使1064 nm的 Nd:YAG 激光的波长稳定性好于 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ 。由此差频输出的波长稳定性达到 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 水平, 适合高精度的线形研究。并通过对 CH<sub>4</sub> 分子在2927 cm<sup>-1</sup>附近吸收谱线的测量, 表明该系统可以结合频率调制方法, 进行高灵敏的光谱检测。

**关键词** 非线性光学; 中红外激光; 吸收线形; 激光稳频; 差频产生; 频率调制光谱术

**中图分类号** O561.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092904.0986

## Iodine-Line Stabilized Mid-Infrared Difference Frequency Laser Spectroscopy

Deng Wenping Gao Bo Cheng Guosheng Hu Shuiming

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China)

**Abstract** To study the precise line profile in the mid-infrared (MIR) region, a versatile continuous wave (CW) MIR difference frequency generation (DFG) spectrometer is built up utilizing a CW Ti:Sapphire laser (700~900 nm) and a CW single-frequency 1064 nm Nd:YAG laser. The spectrometer covers the 2.5~5 μm region by tuning the frequency of the Ti:Sapphire laser. The frequency of the Nd:YAG laser is stabilized within  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  when it is locked on the Doppler-broadened I<sub>2</sub> absorption line near 532nm. As a result, the DFG laser frequency is stabilized to the level of  $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , which is suitable for precise line profile measurements. An absorption line of CH<sub>4</sub> near 2927 cm<sup>-1</sup> was recorded using this spectrometer and it presents an example for the sensitive detection with the frequency-modulation spectroscopy method.

**Key words** nonlinear optics; mid-infrared laser; absorption line profile; laser frequency stabilization; difference frequency generation; frequency-modulation spectroscopy

### 1 引言

很多有机和无机分子在中红外波段(400~4000 cm<sup>-1</sup>)都有丰富的吸收光谱结构, 这个波段的高灵敏光谱测量在痕量检测等实际应用中有着重要的意义<sup>[1~3]</sup>。另一方面, 高精度的光谱线形测量, 对于研究分子碰撞和建立准确的线形理论, 对于大气吸收和遥感监测等应用都十分关键。这就特别需要在中红外波段具有高度频率稳定性(好于

$10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )的激光光源。

在这个波段工作的激光器主要有二氧化碳激光器、量子级联激光器以及光参变振荡等等, 但是目前仍然存在着各种各样的限制, 如波段覆盖范围小或不能在常温下运行等等, 频率稳定性不足也是一个重要的限制。差频产生(Difference frequency generation, DFG)技术是利用两束近红外或可见波段的激光光束在非线性光学晶体中产生差频输出,

收稿日期: 2008-04-07; 收到修改稿日期: 2008-09-26

基金项目: 科技部重大研究计划(2007CB815203)、国家自然科学基金(20533060、10574124)和教育部霍英东教育基金会(101013)资助课题。

作者简介: 邓文平(1979-), 男, 博士研究生, 主要从事高分辨分子光谱研究。E-mail: wpdeng3@mail.vstc.edu.cn

导师简介: 胡水明(1973-), 男, 教授, 主要从事分子光谱和原子冷却研究。E-mail: smhu@ustc.edu.cn

从而获得中红外波段的激光<sup>[2,4]</sup>。它具有可调谐、连续输出、结构简单、光谱覆盖范围大等优点,并且可以利用种子光源的特点实现多种光谱调制技术。目前 Sigrist 等人已经成功地应用其来进行痕量检测等<sup>[5]</sup>。然而迄今为止,还很少见有讨论其输出波长的稳定性以及应用该方法进行高精度的线形测量<sup>[6]</sup>。

本文将介绍利用差频方法建立单频光源系统,其在 $2.5\sim 5\ \mu\text{m}$ 范围内连续可调谐,并利用激光稳频技术,将该激光输出的频率稳定性提高到 $1\times 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$ 水平,从而可以利用其开展准确的线形测量研究。

## 2 实验原理

激光在非线性介质内混合,在满足特定的相位匹配条件下,可以得到其高次谐波输出。由于晶体中对于不同频率的光折射率不同,只有几束光的参数满足一定条件,才能实现相位匹配。而准相位匹配技术<sup>[7]</sup>是通过周期性极化晶体非线性系数的周期性变化,从而使几束光在晶体中传播时相位的失配能得到补偿,从而实现匹配。利用两束近红外激光( $\nu_{\text{pump}}, \nu_{\text{signal}}$ )在周期性极化的 $\text{LiNbO}_3$ 晶体(PPLN)中产生中红外波段的差频光( $\nu_{\text{idler}}$ )输出。三束光满足准相位匹配条件:

$$\begin{aligned} \nu_{\text{pump}} &= \nu_{\text{signal}} + \nu_{\text{idler}} \\ \mathbf{K}_{\text{pump}} &= \mathbf{K}_{\text{signal}} + \mathbf{K}_{\text{idler}} + \mathbf{K}_{\text{PPLN}}. \end{aligned} \quad (1)$$

通过选择合适的 PPLN 极化周期,使得三束光沿着晶体光轴方向传播时,能够一直满足该相位匹配条件,最大程度地利用晶体的作用距离。而且同时可以使用 $\text{LiNbO}_3$ 晶体非线性系数最大的方向,以最大限度的提高非线性转化效率。

用在 $700\sim 900\ \text{nm}$ 波段可调谐的钛宝石激光作为抽运光,固定波长 $1064\ \text{nm}$ 的 Nd:YAG 激光作为信号光,使用极化周期约 $18\sim 23\ \mu\text{m}$ 的 PPLN 晶体,可以满足以上的相位匹配条件,从而产生 $2.5\sim 5\ \mu\text{m}$ 可调谐的中红外差频激光。

单色光的电场分量可以表达为

$$E = A \sin(2\pi\nu t + \varphi). \quad (2)$$

光调制技术就是对光的幅度 $A$ ,频率 $\nu$ ,相位 $\varphi$ ,等施加周期性的变化,然后对探测器输出信号解调,以去除信号中其他频率成分的干扰,从而有效提高信噪比。例如在将讨论的 DFG 系统中,可以通过控制 Nd:YAG 激光器内的 PZT 改变其腔长,或者改变晶体温度,从而改变其输出激光频率( $\nu$ )。其中通过 PZT 调节范围比较小(最大不到 $0.01\ \text{cm}^{-1}$ ),但

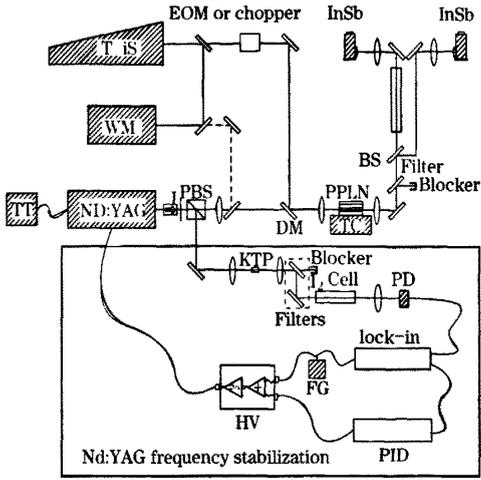
速度较快(带宽 $100\ \text{kHz}$ );而通过激光晶体温度改变的频率范围大(可达 $1\ \text{cm}^{-1}$ ,不跳模 $0.1\ \text{cm}^{-1}$ ),但调制速度很慢(带宽 $1\ \text{Hz}$ )。所以控制 PZT 适合作 Nd:YAG 激光的波长或频率( $\nu$ )调制,而温度控制则适合用来调谐 Nd:YAG 激光的波长。另外,我们也可以用外加的电光晶体(EOM)对钛宝石激光或者 Nd:YAG 激光进行高速的相位 $\varphi$ 调制。当然也可以用机械斩波器对光束直接进行斩波,即对光强进行幅度( $A$ )调制。一般说来,幅度调制得到的是直接吸收谱,受光强波动影响较大,调制频率低(小于 $3\ \text{kHz}$ );而波长和相位调制的调制频率可以很高(MHz),得到的是零背景的微分谱线,可大幅提高信噪比,所以在痕量检测以及激光稳频等应用时,经常使用这种调制方法<sup>[5,8]</sup>。

## 3 实 验

用一台宽带可调谐环型腔钛宝石激光器(Coherent 899-29)和一台连续波 Nd:YAG 激光器(Innolight Mephisto2000)经双色片共线后共聚焦通过周期性极化的铌酸锂晶体 PPLN(Crystal Technology Inc.),产生的差频光经滤光片和样品池后由液氮冷却的 InSb 探测器接收。光路结构如图 1 所示。

钛宝石激光器和 Nd:YAG 激光器的波长可以通过一台波长计(Burleigh WA1500)进行监视。 $\text{LiNbO}_3$ 晶体温度可通过反馈式自动控温器进行调节,以达到最佳的相位匹配。PPLN 晶体的折射率参数可由其 Sellmeier 公式<sup>[9,10]</sup>计算得到,并可计算出满足相位匹配条件的相应晶体温度。通过选择不同极化周期的 PPLN 晶体和改变晶体的温度,来满足相位匹配条件。钛宝石激光器输出功率约为 $700\ \text{mW}$ ,Nd:YAG 激光器的 $1064\ \text{nm}$ 激光输出最高可达 $2\ \text{W}$ ,差频输出功率为数十微瓦水平,足以进行吸收光谱测量。

编写了 Labview 程序,通过外接计算机上的 16 位模数转换卡(NI PCI-6221)控制钛宝石激光器的波长扫描,实现其在程序控制下的自动步进式扫描。宽带可调谐钛宝石激光器有调谐范围宽、频率稳定性好、操作简单等优点。这些优点可被该差频激光系统所继承。根据具体的实验要求,我们也可以将产生的差频光分成两路,以实现差分探测,以降低来自功率波动和标准具干涉效应带来的影响,进一步提高信噪比。



Ti:Sapphire laser, WM: wavemeter, EOM: electro-optic modulator, InSb: InSb detector, PBS: polarizing beam splitter, PPLN: periodically poled lithium niobate crystal, KTP: potassium titanyl phosphate crystal, BS: beam splitter, TC: temperature controller, DM: dichroic mirror, OI: optical isolator, TT: temperature tuner, PD: silicon photo detector, HV: high-voltage amplifier, FG: function generator, Lock-in: lock-in amplifier.

图 1 中红外差频产生和 PZT 调制稳频的示意图  
Fig. 1 Configuration of the MIR difference frequency generation and PZT frequency modulation for stabilization

实验发现,由于 Nd:YAG 激光器受环境温度变化等的影响,输出频率存在着比较严重的长程漂移,可达到  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{min}$ ,甚至出现跳变。这一方面会限制 DFG 输出光的频率稳定性,另一方面也会引起光谱信号的明显变化,降低信噪比。因此,需要对 Nd:YAG 激光器的输出进行稳频。目前通常用碘饱和光谱的调制转移<sup>[11,12]</sup>或三次谐波探测来对 Nd:YAG 激光器进行稳频<sup>[13]</sup>,由于碘蒸汽在红外波段的吸收较弱,需要先把 Nd:YAG 激光倍频到 532 nm 后,再利用碘分子在该处的强吸收线进行稳频。采用碘分子的多普勒展宽吸收线的调制解调谱来对 Nd:YAG 激光进行稳频,因为相对饱和吸收稳频方法。这种方法需要的 1064 nm 激光功率很小,虽然稳频精度比饱和吸收方法所能达到的水平要低,但已经足以达到要求;而且由于多普勒吸收线用于稳频时的动态范围更大,有利于实现 Nd:YAG 激光器的长时间稳频,实验表明可以用这种方法轻易地实现数小时的稳频,便于开展长时间的测量。如前面一部分所讨论的,这里稳频所需要的频率调制谱可以通过两种方法来得到,一种是直接对 Nd:YAG 激光器中的 PZT 附加一个小的调制信号,

来调制输出的激光波长,另一种是外加电光调制器来对激光进行相位调制。

如图 2 所示,实验中分出一部分 Nd:YAG 激光(约 100 mW),利用 KTP 晶体倍频到 532 nm(单次通过得到约  $5.5 \mu\text{W}$ ),经滤光片后再依次通过一个共振型电光调制器 EOM(New Focus, 4421)和一个低压碘蒸汽池(10 cm, 25 °C),其吸收信号由一个硅探测器测得。电光调制器由一个射频源驱动(1 GHz, New Focus 3363),由于该射频频率很高,对探测器的带宽要求很高,因此对射频驱动信号进行了幅度调制,调制频率 60 kHz,探测器输出信号用锁相放大器(SRS 830)对此调制信号解调后输出。图 3(b)为扫描 Nd:YAG 激光波长时得到其倍频光的碘蒸汽 R(56)32-0 ( $18788.338 \text{ cm}^{-1}$ )和 P(53)32-0 ( $18788.424 \text{ cm}^{-1}$ )两直接吸收线<sup>[14]</sup>。稳频时,碘 P(53)32-0 吸收线的调制解调信号作为误差信号被提供给比例积分微分(PID)反馈控制器(SRS SIM960),其输出再经高压放大器(NewFocus 3211,带宽 0.5 MHz)来对 Nd:YAG 激光器的 PZT 进行反馈控制,从而对激光频率进行锁定。图 4(a)和(b)分别为在反馈回路开路和闭合条件下,通过监测此误差信号所测得的 Nd:YAG 激光器频率漂

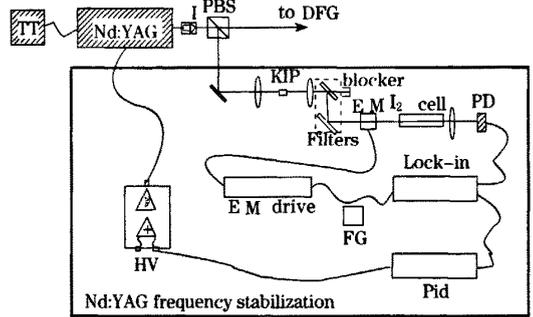


图 2 EOM 调制解调方法用于 Nd:YAG 激光稳频  
Fig. 2 Frequency-stabilized Nd:YAG laser using an EOM

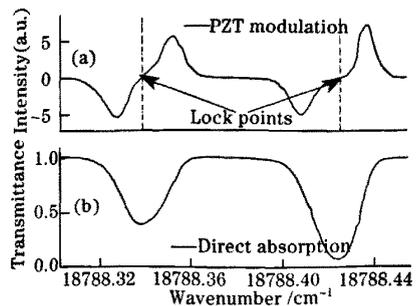


图 3 I<sub>2</sub> 多普勒展宽直接吸收和调制解调谱  
Fig. 3 Direct absorption and frequency modulation spectra of Doppler-broadened I<sub>2</sub> absorption lines

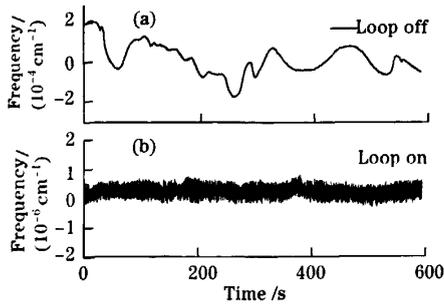


图4 EOM调制解调方法稳频时Nd:YAG激光器输出的频率稳定性

Fig. 4 Frequency drift of the Nd:YAG laser with open/closed loop of the frequency-stabilization with the EOM modulation method

移情况。可以看出,在约10 min或更长的监测时间内,自由输出Nd:YAG激光的频率波动达到 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,稳频回路闭合时则可控制到 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ 水平。

用信号发生器(INSTEK GFG-3015)的正弦输出在PZT上施加一个25 kHz的调制,激光频率的调制深度由调制信号的强度决定,实验中约为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 。图3(a)即为扫描Nd:YAG激光波长时得到碘蒸气R(56)32-0和P(53)32-0吸收线的微分谱。探测器得到的信号被锁相放大器(SRS 830)解调后作为微分误差信号送到PID反馈控制器,PID输出经高压放大器后,再被用来控制YAG激光器的PZT。

图5为在反馈回路开环(loop off)和闭合(loop on)条件下,用该方法通过监测此误差信号所测得的Nd:YAG激光器频率漂移情况。可以看出,在约15 min检测时间内,Nd:YAG激光器在稳频反馈回路开环时频率波动约为 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,而在回路闭合时的频率波动减小到约 $7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ 。

由上可见,通过用PZT或者EOM调制方法,获得误差信号再通过PID反馈稳频后,所得的Nd:YAG稳定都要好于 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ,满足了高精度线型研究的要求。然而相对来说,使用EOM调制解调稳频的方法,没有直接对用于产生DFG的1064 nm激光进行调制,即所谓的无调制稳频(modulation-free),但使用了代价较高的电光调制器,而PZT调制方法较简单,其附加的调制为小幅度的快速调制,对本实验影响不大。

为检验利用碘线对Nd:YAG激光稳频后DFG输出光束的频率稳定性,利用DFG输出对 $\text{CH}_4$ 分

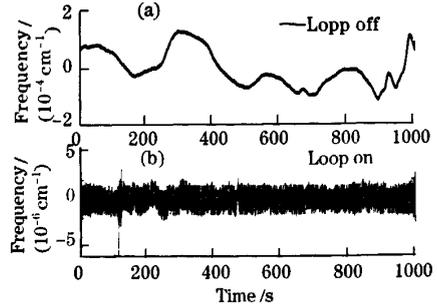


图5 PZT调制解调方法稳频时Nd:YAG激光器输出的频率稳定性

Fig. 5 Frequency drift of the Nd:YAG laser with open/closed loop of the frequency-stabilization with the PZT modulation method

子位于 $2927.0762 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收线进行了测量。实验中分别通过两种调制解调方法对Nd:YAG激光进行稳频。缓慢扫描钛宝石激光器的频率,当观察激光扫描至谱线线腰处时(图6中垂直虚线所标位置),中止扫描钛宝石激光频率,使得DFG频率停留在该 $\text{CH}_4$ 谱线线腰处,通过观测此时的吸收信号波动来检测DFG激光频率的漂移。

如图6(a)所示,用EOM调制解调方法稳频Nd:YAG激光时,当PID闭环(loop on)的时候,800秒内DFG激光的频率稳定性估计为 $5.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ;但是当PID开环(loop off)的时候,800秒内DFG激光的频率漂移为 $3.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 。

而用PZT调制解调方法稳频Nd:YAG激光时,当PID闭环的时候,800秒内DFG激光的频率稳定性估计为 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,但是当PID开环时,800秒内DFG激光的频率漂移为 $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,见图6(b)。

由上可见,两种Nd:YAG稳频方法都显著地提高了DFG输出的频率稳定性。我们估计此时DFG输出的频率波动主要由钛宝石激光的频率漂移导致(钛宝石激光器的标称频率漂移约1 MHz),但已经不再影响线型测量应用的需要。通过对钛宝石激光或者Nd:YAG激光进行频率或相位调制,进而实现对DFG输出的光学调制,可以获得DFG光的调制光谱测量。以最简单的对Nd:YAG激光进行PZT调制为例,用如图1的实验结构,对在约20 cm长的吸收池中的极少量的 $\text{CH}_4$ 气( $P \ll 1 \text{ Pa}$ ),分别测量了其直接吸收光谱和PZT调制解调谱,如图7。实验中对Nd:YAG激光施加了约 $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 幅度的频率调制,调制速度为5 kHz。可见,用调制解调方法获得的微分谱可以显著地提高光谱的信噪比,从而使探测灵敏度明显提高。

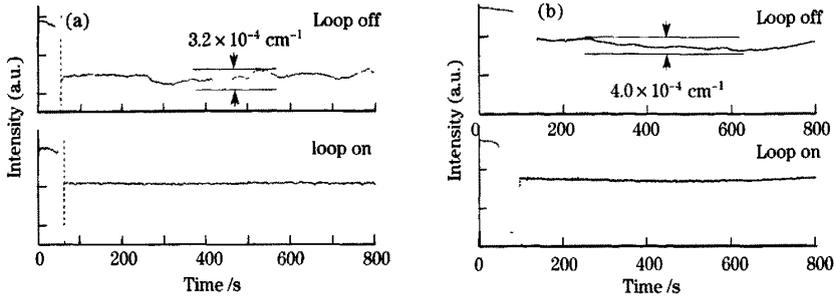


图 6 EOM (a)和 PZT(b)调制解调方法稳频 Nd:YAG 激光时 DFG 输出的频率稳定性

Fig. 6 Frequency drift of the DFG emission with/without frequency-stabilization of the Nd:YAG laser with EOM modulation method and the PZT modulation method (b)

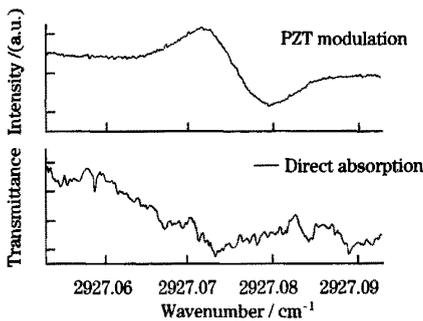


图 7 痕量 CH<sub>4</sub> 在 2927.0762 cm<sup>-1</sup> 处的吸收线的直接吸收和 PZT 调制解调信号的比较

Fig. 7 Direct absorption and PZT frequency modulation spectra of trace CH<sub>4</sub>, absorption line at 2927.0762 cm<sup>-1</sup>

## 4 结 论

基于连续可调谐钛宝石激光器和一台连续波的 Nd:YAG 激光光源,利用非线性 PPLN 晶体,搭建了一台可在 2.5~5 μm 可调的中红外差频光源。其具有覆盖波长范围宽、方便调谐和频率调制、可步进扫描波长、高光谱分辨率等优点。并利用碘线稳频方法,使 1064 nm 的 Nd:YAG 激光频率稳定到  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  以内,并实验检验输出差频光频率在光谱扫描测量时的稳定性好于  $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,已经足够用于高精度的线型研究。实验表明,该系统可应用于高精度线型测量、痕量检测等研究。如果进一步对钛宝石激光器进行稳频,DFG 的频率稳定性将可进一步提高,但将会增加光谱系统进行频率扫描控制的复杂性。

### 参 考 文 献

- 1 F. K. Tittel, D. Richter, A. Fried. Mid-infrared laser applications in spectroscopy [C]. *Topics Appl. Phys.*, 2003, 89: 445-516
- 2 C. Fischer, M. W. Sigrist. Mid-IR Difference Frequency Generation [C]. *Topics Appl. Phys.*, 2003, 89: 97-143
- 3 Chen Dong, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Difference frequency generation based mid-infrared system for high sensitive detection of atmospheric Gas [J]. *J. Atmospheric and Environmental Optics*, 2007, 2(2): 126-130  
陈 东,刘文清,张玉钧等. 差频产生中红外光源的大气痕量成分高灵敏检测系统研究[J]. *大气与环境光学学报*, 2007, 2(2): 126-130
- 4 Li Xiaolin, Jiang Jian, Wang Zhishan *et al.*. Widely Tunable Continuous-Wave Mid-IR Difference-Frequency Generation Source with Fiber Laser and Amplifier [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, 27(10): 1807-1811  
李晓芹,蒋 建,王执山等. 光纤型宽带可调连续波差频产生中红外激光器[J]. *光学学报*, 2007, 27(10): 1807-1811
- 5 M. Seiter, D. Keller, M. W. Sigrist. Broadly tunable difference-frequency spectrometer for trace gas detection with noncollinear critical phase-matching in LiNbO<sub>3</sub> [J]. *Appl. Phys. B.*, 1998, 67(3): 351-356
- 6 R. Wehr, J. R. Drummond, A. D. May. Design of a difference-frequency infrared laser spectrometer for absorption line-shape studies [J]. *Appl. Opt.*, 2007, 46(6): 978-985
- 7 J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing *et al.*. Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric [J]. *Phys. Rev.*, 1962, 127(6): 1918-1939
- 8 K. Song, E. C. Jung. Recent developments in modulation spectroscopy for trace gas detection using tunable diode lasers [J]. *Appl. Spec. Rev.*, 2003, 38(4): 395-432
- 9 D. H. Jundt. Temperature-dependent sellmeier equation for the index of refraction, n<sub>e</sub>, in congruent lithium niobate [J]. *Opt. Lett.*, 1997, 22(20): 1553-1555
- 10 L. H. Deng, X. M. Gao, Z. S. Cao *et al.*. Improvement to Sellmeier equation for periodically poled LiNbO<sub>3</sub> crystal using mid-infrared difference-frequency generation [J]. *Opt. Commun.*, 2006, 268(1): 110-114
- 11 M. L. Eickhoff, J. L. Hall. Optical frequency standard at 532 nm [J]. *IEEE Trans. on Instrum. and Meas.*, 1995, 44(2): 155-158
- 12 Chen Yanping, Jiang Yanyi, Bi Zhiyi *et al.*. Modulation transfer spectroscopy of I<sub>2</sub> enhanced by an external optical cavity [J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, 32(5): 6557-6558  
陈艳萍,蒋燕义,毕志毅等. 光学谐振腔增强碘分子调制转移光谱[J]. *中国激光*, 2005, 32(5): 6557-6558
- 13 K. Nyholm, M. Merimaa, T. Ahola *et al.*. Frequency stabilization of a diode-pumped Nd:YAG laser at 532 nm to iodine by using third-harmonic technique [J]. *IEEE Trans. on Instrum. and Meas.*, 2003, 52(2): 284-287
- 14 J. Ye, L. Robertsson, S. Picard *et al.*. Absolute frequency atlas of molecular I<sub>2</sub> lines at 532 nm [J]. *IEEE Trans. on Instrum. and Meas.*, 1999, 48(2): 544-549